

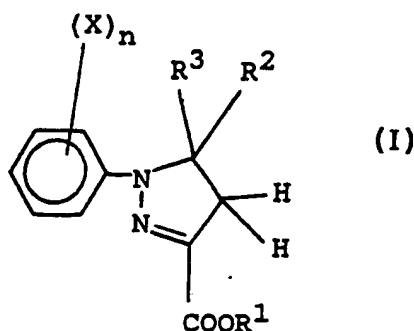


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A01N 25/32, 43/56 C07D 231/06, 231/54		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/07874 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02020 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1990 (26.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 503.0 30. November 1989 (30.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RÖSCH, Wolfgang [DE/DE]; Geisenheimer Straße 92, D-6000 Frankfurt am Main (DE). SOHN, Erich [DE/DE]; Lange Gasse 4, D-8900 Augsburg (DE). BAUER, Klaus [DE/DE]; Doerner Straße 53d, D-6450 Hanau (DE). BIERINGER, Hermann [DE/DE]; Eichenweg 26, D-6239 Eppstein (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: PYRAZOLINES FOR THE PROTECTION OF CROPS AGAINST HERBICIDES

(54) Bezeichnung: PYRAZOLINE ZUM SCHUTZ VON KULTURPFLANZEN GEGENÜBER HERBIZIDEN



(57) Abstract

Disclosed are compounds of formula (I) in which X, n, R¹, R² and R³ are as defined in claim 1. Such compounds are suitable for use as antidotes against the phytotoxic side-effects of herbicides used on crops, without diminishing the effect of the herbicides against weeds.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I), worin X, n, R¹, R² und R³ wie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Antidote gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden bei Kulturpflanzen, ohne die Wirkung der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Beschreibung

Pyrazoline zum Schutz von Kulturpflanzen gegenüber
Herbiziden

Bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte,
nicht tolerierbare Schäden an Kulturpflanzen auftreten.
Besonders bei der Applikation von Herbiziden nach dem
Auflaufen der Kulturpflanzen besteht daher oft das
5 Bedürfnis, das Risiko einer möglichen Phytotoxizität
zu vermeiden.

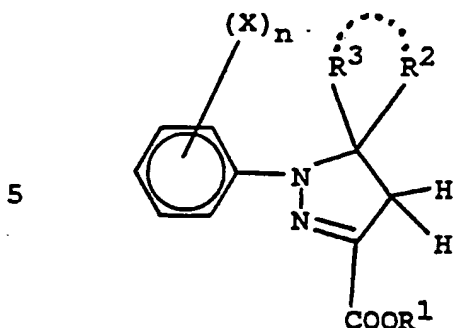
Solche Verbindungen, die die Eigenschaften besitzen,
Kulturpflanzen gegen phytotoxische Schäden durch Herbizide
10 zu schützen, ohne die eigentliche herbizide Wirkung dieser
Mittel zu beeinträchtigen, werden "Antidot" oder "Safener"
genannt.

Verschiedene Verbindungen wurden für diese Anwendung
15 bereits beschrieben (vgl. z.B. EP-A 152 006 und
EP-A 0174562).

In der Deutschen Patentanmeldung P-3 808 896.7 wurden
1-Phenyl- und 1-(Pyrid-2-yl)-pyrazolderivate als Safener
20 vorgeschlagen.

Die Anwendung von Alkoxypyrazolinen als Safener wurde
in der Deutschen Patentanmeldung P 3923649.8 (HOE 89/F 235)
vorgeschlagen.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind
kulturpflanzenschützende Mittel, welche 4,5-Pyrazolin-3-
carbonsäureesterderivate der Formel (I),



worin

- 10 X unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 3,
 R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl,
 15 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten,
 20 wobei die Reste R² und R³ mit dem 5-C-Atom des Pyrazolinrings einen Ring bilden können, enthalten.

Die Formel (I) umfaßt dabei alle möglichen geometrischen Isomeren und Stereoisomeren. In Formel (I) bedeuten
 25 Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Alkyl geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkenyl geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, wobei die Doppelbindung an beliebiger Stelle im Alkenylrest vorliegen kann und Alkinyl geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl, wobei auch hier die Dreifachbindung beliebig im Alkinylrest lokalisiert sein
 30 kann, Halogenalkyl ein- oder mehrfach durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl und Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach durch Alkoxy bzw. Hydroxy substituiertes Alkyl. Die genannten Bedeutungen für Alkyl gelten auch für
 35 die in Kombinationen wie Alkyloxyalkyl, Alkyloxycarbonyl und Alkylaminocarbonyl enthaltenen Alkylreste.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), worin

- X unabhängig voneinander Halogen oder
C₁-C₄-Halogenalkyl,
n ein ganze Zahl von 1 bis 3,
R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl,
5 Tri-(C₁-C₄-alkyl)silylmethyl oder (C₁-C₆-Alkyloxy)-
C₁-C₆-alkyl,
R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl,
C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-
10 Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, Mono-
oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, Cyano, Halogen,
(C₁-C₁₂-Alkyl)-oxycarbonyl, Phenyl oder Phenyl, das
durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen,
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert ist,
15 bedeuten.

Halogenalkyl bedeutet bevorzugt Trifluormethyl, 2-Chlorethyl,
1,1,2,2-Tetrafluorethyl oder Hexafluorpropyl; Halogen ist
bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom.

- 20 Alkyl steht bevorzugt für einen der Reste Methyl, Ethyl,
n-Propyl, i-Propyl, die Butyl-, Pentyl und Hexylisomeren,
Cyclopentyl und Cyclohexyl.

- Alkenyl bedeutet bevorzugt einen der Reste Vinyl,
1-Propen-1-yl, 1-Propen-2-yl, die Butenyl-, Pentenyl- und
25 Hexenylisomeren.

Alkinyl steht bevorzugt für Ethinyl, 1-Propinyl oder
2-Propinyl.

- Bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen
30 der Formel (I), worin

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder
Trifluormethyl, vorzugsweise jeweils in 2- oder 4-
Position,

n 2 oder 3,

- 35 R¹ C₁-C₄-Alkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl,
R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl,
R³ C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-Alkoxy)-
C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-
alkyl)-aminocarbonyl, Cyano, (C₁-C₁₂-Alkyloxy)-carbonyl,

Phenyl oder Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert ist, bedeuten.

- 5 Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel mit Verbindungen der Formel (I), worin
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, vorzugsweise in 2- oder 4-Position im Phenylring,
- 10 n 2 oder 3,
- R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkynyl,
- R³ C₁-C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, (C₁-C₁₂-Alkyl)oxycarbonyl
- 15 oder Cyano bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil aus WO 88/06583 als Vorprodukte zur Herstellung von Insektiziden bekannt und können analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die

20 Safenerwirkung der Verbindungen der Formel (I) ist nicht bekannt gewesen.

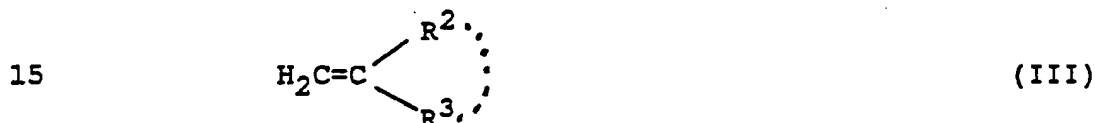
- 25 Gegenstand der Erfindung sind auch nicht vorbeschriebene Verbindungen der genannten Formel (I), in der
- R¹ Cycloalkyl, bevorzugt C₃-C₆-Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl, bevorzugt (C₁-C₆-Alkoxy)-C₁-C₆-alkyl bedeutet oder Verbindungen
- 30 der Formel (I), in der
- (X)_n 2 oder 3 Reste am Phenylring, vorzugsweise zwei Reste in 2,3- oder 2,4-Position, insbesondere in 2,4-Position am Phenylring, aus der Gruppe Halogen und Halogenalkyl, wie z.B. C₁-C₄-Halogenalkyl, vorzugsweise
- 35 die Reste 2,4-Cl₂, 2,4-F₂, 2,4-Br₂, 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4-(CF₃)₂, 2-CF₃-4-Cl, 2-Cl-4-CF₃, 2-F-4-CF₃, 2-CF₃-4-F, 2-CF₃-4-Br, 2-Br-4-CF₃, insbesondere 2,4-Cl₂ bedeuten.

Die obengenannten Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel (II),

5



10 worin Y für Chlor oder Brom steht und $(\text{X})_n$ und R^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Olefinen der Formel (III),



15
20 worin R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Komponenten können äquimolar oder im Überschuß der Verbindungen der Formel (III) eingesetzt werden, zweckmäßigerweise im molaren Verhältnis von 1 : 1,05 bis 1 : 20, bevorzugt im molaren Verhältnis 1 : 1,1 bis 1 : 5.

Die Verbindungen der Formel (II) sind zum Teil bekannt oder können nach üblichen Verfahren synthetisiert werden. Sie lassen sich beispielsweise aus den entsprechenden Anilinen durch Diazotieren und Kuppeln mit den entsprechenden 2-Chlor-Acetessigestern erhalten. Die Verbindungen der Formel (III) sind ebenfalls nach üblichen Verfahren zugänglich, zum Beispiel durch Wittig-Olefinierung der entsprechenden Ketone oder Aldehyde der Formel R^2COR^3 .

35

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (II) und (III) wird in der Regel zwischen 0 und 150°C, vorteilhaft zwischen 20 und 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart einer

organischen Base, wie sterisch gehinderte Amine, z.B. Triethylamin oder Pyridin, oder einer anorganischen Base, wie z.B. Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd oder Natriumcarbonat, mit oder ohne Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie gegebenenfalls eines halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Ethers, beispielsweise des Lösungsmittels Toluol, Xylol, Dichlorethan, Dimethoxyethan, Di- oder Triglyme, Cyclohexan, Petrolether oder Chlorbenzol, durchgeführt.

Basen und Lösungsmittel sind nur beispielhaft aufgezählt, ohne daß das Verfahren auf diese Beispiele beschränkt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) haben die Eigenschaft, phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, beim Einsatz in Nutzpflanzenkulturen zu vermindern oder ganz zu verhindern. Die Verbindungen der Formel (I) sind in der Lage, schädliche Nebenwirkungen der Herbizide weitgehend oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu schmälern. Das Einsatzgebiet herkömmlicher Herbizide kann durch Zugabe der Safenerverbindung der Formel (I) ganz erheblich vergrößert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pflanzen, Pflanzensamen oder Anbauflächen mit einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit einem Herbizid behandelt.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels der Verbindungen der Formel (I) herabgesetzt werden können, sind z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate wie Chinölyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazyloxy-,

Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester und ferner Cyclohexandion-derivate. Bevorzugt hiervon sind Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester und strukturelle Analoga wie Benzylphenoxycarbonsäureester.
5 Als Ester kommen hierbei insbesondere niedere Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylester in Frage.

Beispielsweise seien, ohne daß dadurch eine Beschränkung erfolgen soll, folgende Herbizide genannt:

10

- A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure-(C₁-C₄)-alkyl-, (C₂-C₄)-alkenyl- oder (C₃-C₄)-alkinylester wie 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester; 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-Isopropylideneamino-oxyethyl(R)-2-[4-(6-chloroquinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionat (Propaquizafop), 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-ensäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester, 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester, 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(5-Chlor-3-fluorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester, 2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester, 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäuretrimethylsilylmethylester, 2-(4-(3-Chlor-5-
- 15
20
25
30
35

trifluormethoxy-2-pyridyloxy)-phenoxy)-
propionsäureethylester,

- B) Chloracetanilid-Herbizide wie
5 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid,
2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)-acetamid, N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,
- 10 C) Cyclohexandion-derivate wie
S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder
S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat,
- D) Cyclohexadion-Derivate wie
15 2-(N-Ethoxybutyrimido-yl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on, 2-(N-Ethoxybutyrimido-yl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on oder
2-(1-Allyloxyiminbutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol, 2-(N-Ethoxypropionamido-yl)-5-mesityl-
20 3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (oder auch als
5-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-[1-(Ethoxyimino)-propyl]-cyclohex-2-en-1-on bezeichnet),
2-(N-Ethoxybutyrimido-yl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-2-cyclohexen-1-on,
25 2-[1-(Ethoxyimino)-butyl]-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-one (BASF 517);
(±)-2-[(E)-3-chloroallyloxyiminopropyl]-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxycyclohex-2-enone (Clethodim).
- 30 Von den Herbiziden, welche erfindungsgemäß mit den
Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind
bevorzugt die unter A) aufgeführten Verbindungen zu nennen,
insbesondere 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-
propionsäureethylester, 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-
35 phenoxy)-propionsäureethylester und 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-
pyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester. Von den
unter D) genannten Substanzen ist insbesondere 2-(N-Ethoxypropionamido-yl)-5-mesityl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on
von Bedeutung.

Das Gewichtsverhältnis Safener (Verbindung I) : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 10.

5

Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind abhängig vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche ermitteln.

10

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Sojabohne.

15

Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht werden und vor, nach oder gleichzeitig zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

20

25

Bevorzugt ist jedoch die gleichzeitige Anwendung des Safeners mit dem Herbizid in Form von Tankmischungen oder Fertigformulierungen.

30

Die Verbindungen der Formel (I) oder deren Kombination mit einem oder mehreren der genannten Herbizide bzw. Herbizidgruppen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise folgende infrage:

35

Emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW),
Suspensionskonzentrate (SC), Kapselsuspension (CS),
wasserlösliche Konzentrate (SL), wasserlösliche Pulver (SP),
wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Pulver
5 (Spritzpulver) (WP), wasserdispergierbare Granulate (WG),
ölmischbare Lösungen (OL), Stäubemittel (DP), Granulate
(GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und
Adsorptionsgranulaten, ULV-Formulierungen, Mikro kapseln
und Wachse.

10

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt
und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler,
"Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München,
4. Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations",
15 Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray
Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd, London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie
Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere
20 Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of
Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland
Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay
Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. 1950;
25 McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ.
Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of
Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964;
Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxiaddukte", Wiss.
Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler,
30 "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München,
4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch
Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen,
35 Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B.
in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.
Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare
Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem
Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B.

- polyoxethylierte Alkyphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkan- oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z.B.
- 5 ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.
- 10 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als
- 15 Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-
- 20 Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.
- 25 Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von
- 30 Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von
- 35 Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 90 Gew.-% Wirkstoff, d.h. Wirkstoff der Formel (I) oder Kombination des Wirkstoffs der Formel (I) mit dem Pflanzenschutzmittel (Herbizid).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- 10 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I), 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 15 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO = 8 Ethylenoxyeinheiten) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 20 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- 30 e) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxycarbonsäureester und einem Antidot (10 : 1) wird erhalten aus
- 35 12,00 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester,

- 1,20 Gew.-% Verbindung der Formel (I),
69,00 Gew.-% Xylol,
7,80 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium,
6,00 Gew.-% ethoxyliertem Nonylphenol (10 EO) und
5 4,00 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO).

Die Zubereitung erfolgt wie unter Beispiel a) angegeben.

- 10 f) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxycarbonsäureester und einem Antidot (1 : 10) wird erhalten aus

- 4,0 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-
propionsäureethylester,
15 40,0 Gew.-% Verbindung der Formel (I),
30,0 Gew.-% Xylol,
20,0 Gew.-% Cyclohexanon,
4,0 Gew.-% dodecylsulfonsaurem Calcium und
2,0 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO).

20

- g) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

- 25 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),
10 " ligninsulfonsaures Calcium,
5 " Natriumlaurylsulfat,
3 " Polyvinylalkohol und
7 " Kaolin

- 30 mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

- 35 h) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

- 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),
5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-
disulfonsaures Natrium,

2 Gewichtsteile oleoylemethyltaurinsaures Natrium,
1 " Polyvinylalkohol,
17 " Calciumcarbonat und
50 " Wasser

5

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert,
anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene
Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse
zerstäubt und trocknet.

10

i) Ein nach üblichen Methoden hergestelltes Granulat
besteht z.B. aus

2 - 15 Gew.-Teilen Wirkstoff der Formel (I) und
15 98 - 85 " " inertes Granulatmaterial, wie
Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

Beispiel 1:

B. Herstellungsbeispiele

20 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-dodecyloxycarbonyl-
pyrazolin-3-carbonsäureethylester

31,8 g Methylacrylsäuredodecylester und 37,6 g Triethylamin
werden auf 70°C erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt
25 man zu dieser Mischung 14,8 g des 2,4-Dichlorphenylhydrazons
von 2-Chlorglyoxalsäureethylester, Formel (II) mit
 $X^1=X^2=Y=Cl$, $R^1=C_2H_5$ (IIa) in 50 ml Toluol zutropfen. Man
rührt 4 h bei 80°C nach, saugt nach Abkühlen vom
Niederschlag ab und engt im Vakuum schonend ein. Nach
30 Säulenchromatographie (Laufmittel n-Heptan/Essigester 1:1)
über Kieselgel erhält man 19,0 g des oben bezeichneten
Pyrazolins als Öl mit einem Brechungsindex von $n_D(20^\circ C)$:
1,5198.

35 Beispiel 2:

1-(2,3-Dichlorphenyl)-5-cyano-5-methyl-pyrazolin-3-
carbonsäuremethylester

19,0 g Methylacrylnitril und 7,6 g Triethylamin werden auf

70°C erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt man zu dieser Mischung 14,8 g des 2,3-Dichlorphenylhydrazons von 2-Chlorglyoxalsäureethylester, (IIb), in 50 ml Dimethoxyethan zutropfen. Man rührt 4 h bei 80°C nach, 5 saugt nach Abkühlen vom Niederschlag ab und engt im Vakuum schonend ein. Aus der Mutterlauge fällt ein farbloser Niederschlag (9,2 g) vom Schmelzpunkt 66-67°C aus.

10 Beispiel 3:

1- (2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-ethoxycarbonyl-pyrazolin-3-carbonsäureethylester

22,8 g Methylacrylsäureethylester und 14,8 g Verbindung 15 der Formel (II a) (siehe Beispiel 1), werden auf 50-60°C erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde läßt man zu dieser Mischung 7,6 g Triethylamin zutropfen. Man rührt weitere 2 h bei 70°C nach, saugt nach Abkühlen vom Niederschlag ab und engt unter reduziertem Druck schonend ein. Man 20 erhält 18,1 g blaßgelbes Öl; Brechungsindex: $n_D(20^\circ\text{C})$: 1,5651.

Beispiel 4:

1- (2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-phenyl-pyrazolin-3- 25 carbonsäureethylester

23,7 g 2-Methylstyrol und 14,8 g Verbindung (IIa) (siehe Beispiel 1), werden zusammen mit 50 ml gesättigter wäßriger Natriumcarbonat-Lösung 4 h auf 80°C erhitzt. Anschließend 30 wird die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt. Nach Säulenchromatographie (Laufmittel n-Heptan/Essigester 1:1) über Kieselgel erhält man 6,9 g des oben bezeichneten Pyrazolins als farblosen Feststoff 35 mit einem Schmelzpunkt von 87-89°C.

In der folgenden Tabelle 1 sind weitere Verbindungen der Formel (I) aufgeführt, die analog den Verfahren der Beispiele 1 bis 4 erhalten werden.

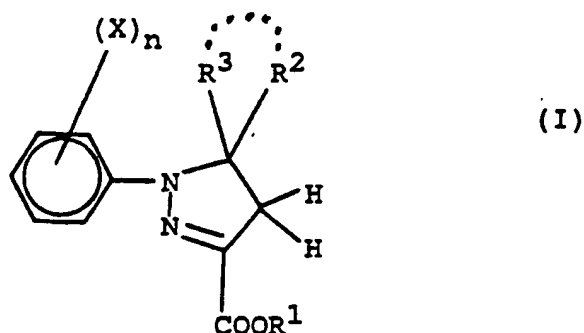


Tabelle 1: Pyrazoline der Formel (I)

Beisp. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ [Schmp.]
5	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	1,5243
6	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
7	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
8	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	
9	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
10	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	t-C ₄ H ₉	
11	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉	
12	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl	1,5325
13	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH=CH ₂	
14	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	
15	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	
16	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₅	1,5394
17	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OCH ₃) ₂	
18	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂	
19	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	
20	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	
21	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉	
22	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	t-C ₄ H ₉	

Fortsetzung der Tabelle 1:

Beisp. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ [Schmp.]
23	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	
24	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	
25	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
26	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	
27	2-Cl,4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	
28	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	
29	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CN	
30	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	
31	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	
32	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	
33	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	Cl	
34	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	
35	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
36	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
37	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ nC ₄ H ₉	
38	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ iC ₄ H ₉	1,5503
39	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
40	2,4-Cl ₂	(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
41	2,3-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
42	2-Cl,4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
43	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	1,5420
44	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
45	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	
46	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₄ H ₉	
47	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₁₂ H ₂₅	1,5198
48	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₂ Cl	
49	2,4-Cl ₂	H	H	COOH	[147-150°C]
50	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	CO ₂ H	[178-179°C]
51	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	[82-84°C]
52	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	COCH ₃	
53	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	COCH ₃	
54	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CON(CH ₃) ₂	[149-151°C]
55	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	[162-163°C]

Fortsetzung der Tabelle 1:

Beisp.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰	[Schmp.]
Nr.						
56	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉		
57	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅		
58	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅		
59	2,4-Br ₂	"	"	CO ₂ -i-C ₄ H ₉		
60	2-Cl,4-CF ₃	"	"	"		
61	2,4-Br ₂	"	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂		
62	2,4-Cl ₂	"	- (CH ₂) ₄ -			
63	"	"	- (CH ₂) ₅ -			
64	"	CH ₃	H	CH ₃		
65	"	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇		
66	"	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F		
67	"	CH ₃	H	cyclo-C ₆ H ₁₁		
68	"	"	"	Cyclobutyl		
69	"	"	"	Cyclopropyl		
70	"	"	"	Cyclopentyl		
71	"	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃		
72	"	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	H	C≡CH		
73	"	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂		
74	"	C ₂ H ₅	"	CH ₂ C≡CH		
75	2,4-F ₂	CH ₃	"	CN		
76	"	C ₂ H ₅	"	CO ₂ CH ₃		
77	"	CH ₃	"	CF ₃		
78	2,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	"	CH ₂ Cl		
79	"	"	"	CH ₂ OH		
80	"	"	"	CH ₂ CN		
81	3,5-Cl ₂	"	"	CH ₃		
82	3,4-(CF ₃) ₂	CH ₃	H	CF ₃		
83	3,4-F ₂	"	"	CH ₂ OH		
84	3-F,4-Cl	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
85	3,4-Cl ₂	"	"	CH ₂ CN		
86	3-CF ₃ ,4-F	"	"	CO ₂ CH ₃		

Fortsetzung der Tabelle 1:

Beisp.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰	[Schmp.]
Nr.						
87	2,4,6-(Cl) ₃	C ₃ H ₇	H	CH ₃		
88	2,4,6-F ₃	C ₂ H ₅	"	"		
89	2-Cl,4-CF ₃ , 6-Cl	CH ₃	"	C ₆ H ₅		
90	2,4,5-Cl ₃	"	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
91	4-Cl	"	"	CH ₃		
92	"	Si(CH ₃) ₃	"	"		
93	"	Si(C ₂ H ₅) ₃	"	C ₂ H ₅		
94	2,4-Cl ₂	Si(CH ₃) ₃	"	"		
95	"	CH ₂ Si(CH ₃) ₂	"	"		
96	"	"	"	CO ₂ CH ₃		
97	2,3-Cl	Si(CH ₃)	"	C ₂ H ₅		
98	"	"	"	CON(CH ₃) ₂		
99	"	"	"	1,1,2,2-C ₂ F ₄ H		
100	2,4-Cl ₂	Si(C ₂ H ₅) ₃	"	CFHCF ₂ CF ₃		
101	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-OC ₂ H ₅	Oel	
102	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-O-t-C ₄ H ₉	Oel	

Beispiel 1

Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 3 bis 4-Blattstadium herangezogen und dann mit erfindungsgemäßen Safener-Verbindungen und Herbiziden im Nachauflaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 800 l/ha ausgebracht. 3 bis 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Der Grad der Schädigung bzw. die Safener-Wirkung von Verbindungen der Formel (I) alleine bzw. in Kombination mit Herbiziden wurde in % Schädigung bestimmt.

15

Die Ergebnisse zeigen (vgl. Tabelle 2), daß die erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden an Kulturpflanzen effektiv reduzieren können.

20

Selbst bei starken Überdosierungen eines Herbizids wie Fenoxaprop-ethyl werden bei Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in

25

vorteilhafter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Tabelle 2: Safenerwirkung im Nachauflaufverfahren

Verbindungen	Dosis	Schädigung in % bei	
Herbizid + Beisp. Nr.	(kg a.i./ha)	TRAE	HOVU
H	2,0	70	-
	0,2	-	80
H + 2	2,0 + 1,25	30	-
	0,2 + 1,25	-	50
H + 6	2,0 + 1,25	-	-
	0,2 + 1,25	-	20
H + 7	2,0 + 1,25	-	-
	0,2 + 1,25	-	30
H + 8	2,0 + 1,25	-	-
	0,2 + 1,25	-	35
H + 13	2,0 + 1,25	20	-
	0,2 + 1,25	-	30
H + 16	2,0 + 1,25	10	-
	0,2 + 1,25	-	10
H + 17	2,0 + 1,25	-	-
	0,2 + 1,25	-	35
H + 25	2,0 + 1,25	-	-
	0,2 + 1,25	-	20
H + 29	2,0 + 1,25	40	-
	0,2 + 1,25	-	40

	Verbindungen	Dosis	Schädigung in % bei	
	Herbizid + Beisp.Nr.	(kg a.i./ha)	TRAE	HOVU
5	H + 30	2,0 + 1,25	40	-
		0,2 + 1,25	-	30
	H + 45	2,0 + 1,25	20	-
		0,2 + 1,25	-	27
10	H + 47	2,0 + 1,25	-	-
		0,2 + 1,25	-	27
	H + 49	2,0 + 1,25	20	-
		0,2 + 1,25	-	45
15	H + 52	2,0 + 1,25	-	-
		0,2 + 1,25	-	17
20	H + 62	2,0 + 1,25	-	-
		0,2 + 1,25	-	30

Abkürzungen:

25

Bsp Nr. = Nummer des Herstellungsbeispiels aus Teil B
(siehe Beispiele 1 bis 4 und Tabelle 1)

H = Fenoxaprop-ethyl

TRAE = Triticum aestivum (Weizen)

30

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

a.i. = aktive Substanz; auf reinen Wirkstoff bezogen

Beispiel 2

35

In einer Versuchsserie analog Beispiel 1, die aber mit einer größeren Zahl an Wiederholungsversuchen bei der

jeweiligen Applikation durchgeführt wurde, erhielt man die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse. Teilweise abweichende absolute Werte in den Wirksamkeiten sind durch klimatische Einflüsse erklärbar, die bei beiden Versuchsserien nicht ganz gleich waren.

Tabelle 3: Safenerwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Weizen (TRAE) und Gerste (HOVU).

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H	2,0	70	-
	0,2	-	85
H + 1	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2 + 1,0	-	40
	0,2 + 0,25	-	42
H + 2	2,0 + 1,0	30	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2 + 1,0	-	15
	0,2 + 0,25	-	25
H + 3	2,0 + 1,0	18	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	15
	0,2 + 0,25	-	18
H + 6	2,0 + 1,0	5	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	15

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H + 7	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	22	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	22
H + 8	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	27
H + 11	2,0 + 1,0	48	-
	2,0 + 0,25	50	-
	0,2 + 1,0	-	32
	0,2 + 0,25	-	40
H + 13	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	35
H + 15	2,0 + 1,0	2	-
	2,0 + 0,25	5	-
	0,2 + 1,0	-	32
	0,2 + 0,25	-	40
H + 16	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	28
	0,2 + 0,25	-	37
H + 17	2,0 + 1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	35

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H + 18	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	13	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	27
H + 20	2,0 + 1,0	15	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	38
	0,2 + 0,25	-	45
H + 21	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	35
H + 25	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	10
	0,2 + 0,25	-	15
H + 29	2,0 + 1,0	-	-
	2,0 + 0,25	-	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	40
H + 30	2,0 + 1,0	30	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2 + 1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	25
H + 31	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	15	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	38

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAЕ	HOVU
H + 35	2,0 + 1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35
H + 36	2,0 + 1,0	18	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35
H + 37	2,0 + 1,0	35	-
	2,0 + 0,25	38	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	28
H + 38	2,0 + 1,0	5	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	38
H + 39	2,0 + 1,0	15	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	23
H + 40	2,0 + 1,0	18	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2 + 1,0	-	10
	0,2 + 0,25	-	13
H + 43	2,0 + 1,0	23	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H + 44	2,0 + 1,0	15	-
	2,0 + 0,25	13	-
	0,2 + 1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	25
H + 45	2,0 + 1,0	5	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	15
	0,2 + 0,25	-	25
H + 47	2,0 + 1,0	3	-
	2,0 + 0,25	5	-
	0,2 + 1,0	-	38
	0,2 + 0,25	-	40
H + 48	2,0 + 1,0	28	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	40
H + 49	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2 + 1,0	-	45
	0,2 + 0,25	-	50
H + 50	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	37
H + 51	2,0 + 1,0	25	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2 + 1,0	-	33
	0,2 + 0,25	-	48

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H + 52	2,0 + 1,0	22	-
	2,0 + 0,25	28	-
	0,2 + 1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	30
H + 56	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	28	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	30
H + 57	2,0 + 1,0	13	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	18
H + 60	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2 + 1,0	-	48
	0,2 + 0,25	-	50
H + 61	2,0 + 1,0	0	-
	2,0 + 0,25	0	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	25
H + 62	2,0 + 1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	40
H + 101	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	20

Herbizid + Safener (Beisp.Nr.)	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in %	
		TRAE	HOVU
H + 102	2,0 + 1,0	25	-
	2,0 + 0,25	30	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	28

Abkürzungen:

Bsp. Nr. = Nummer des Herstellungsbeispiels aus Teil B
(siehe Beispiele 1 bis 4 und Tabelle 1)

H = Fenoxaprop-ethyl

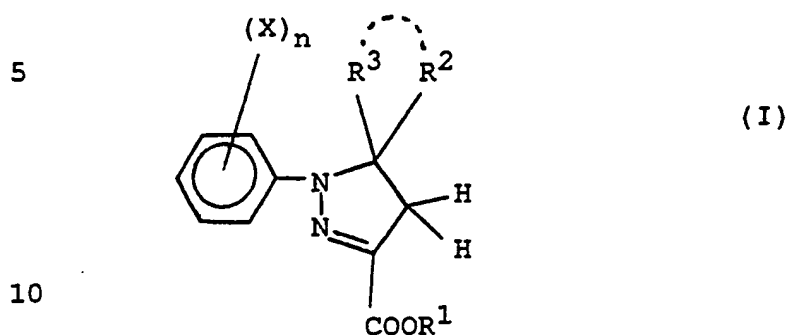
TRAE = Triticum aestivum (Weizen)

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

a.i. = aktive Substanz; auf reinen Wirkstoff bezogen

Patentansprüche

1. Kulturpflanzenschützende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel (I)



worin

- X unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl,
- 15 n eine ganze Zahl von 1 bis 3,
- R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trialkylsilylmethyl oder Alkyloxyalkyl,
- R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten, wobei die Reste R² und R³ mit dem 5-C-Atom des Pyrazolinrings einen Ring bilden können, und im
- 20 Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel
- 25 enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- X unabhängig voneinander Halogen oder
- 30 C₁-C₄-Halogenalkyl,
- n ein ganze Zahl von 1 bis 3,
- R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl, Tri-(C₁-C₄-alkyl)silylmethyl oder (C₁-C₆-Alkyloxy)-C₁-C₆-alkyl,
- 35 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-

alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, Mono-
oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, Cyano, Halogen,
(C₁-C₁₂-Alkyl)-oxycarbonyl, Phenyl oder Phenyl, das
durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen,
5 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert ist,
bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß
10 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder
Trifluormethyl,
n 2 oder 3,
R¹ C₁-C₄-Alkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl,
R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl,
15 R³ C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-Alkoxy)-
C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄-
Alkyl)-aminocarbonyl, Cyano, (C₁-C₁₂-Alkyloxy)-carbonyl,
Phenyl oder Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen
20 substituiert ist,
bedeuten.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
25 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder
Trifluormethyl,
n 2 oder 3,
R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder
C₂-C₄-Alkynyl,
30 R³ C₁-C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach
durch Halogen substituiert ist, (C₁-C₁₂-Alkyl)oxycarbonyl
oder Cyano
bedeuten.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Herbizid enthalten.

5 6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 95 Gew.-% Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 oder 1 bis 95 Gew.-% der Kombination aus Verbindung der Formel (I) und Herbizid enthalten.

10

7. Verbindungen der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß R^1 Cycloalkyl, Trialkylsilyl, Trimethylsilylmethyl oder Alkoxyalkyl bedeutet und

15 X, n und R^2 und R^3 die definierte Bedeutung haben oder n 2 oder 3 bedeutet und X, R^1 , R^2 und R^3 die definierte Bedeutung haben.

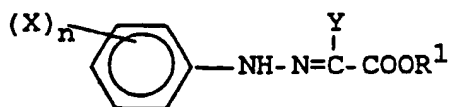
8. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
20 $(X)_n$ zwei Reste aus den Gruppen Halogen und C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeuten.

9. Verbindungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
25 $(X)_n$ 2,4- Cl_2 , 2,4- F_2 , 2,4- Br_2 , 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4- $(CF_3)_2$, 2- CF_3 -4-Cl, 2-Cl-4- CF_3 , 2-F-4- CF_3 , 2- CF_3 -4-F, 2- CF_3 -4-Br oder 2-Br-4- CF_3 bedeuten.

30

10. Verfahren zur Herstellung einer nach Anspruch 7 definierten Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II),

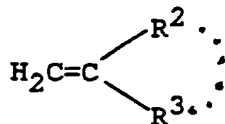
35



(II)

worin Y für Chlor oder Brom steht und $(X)_n$ und R^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Olefinen der Formel (III)

5



worin

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogen oder Cyano bedeuten, wobei die Reste R^2 und R^3 und das 2-C-Atom des Olefins einen Ring bilden können, umgesetzt.

11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Herbizid in Kombination mit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Herbizid in Kombination mit nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9 definierten Verbindungen der Formel (I) auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

13. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindungen der Formel (I) zum Schutz vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/02020

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Int. Cl.⁵ A 01 N 25/32, 43/56, C 07 D 231/06, 231/54</div>																				
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched †</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">Int. Cl.⁵</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">A 01 N; C 07 D</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ‡</div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁵	A 01 N; C 07 D														
Classification System	Classification Symbols																			
Int. Cl. ⁵	A 01 N; C 07 D																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT * <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category *</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ‡‡</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0268554 (CIBA-GEIGY AG) 25 May 1988, see page 5, line 6 - line 9, claims 1-25 --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-6,11-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">DE, A1, 3808896 (HOECHST AG) 28 September 1989, see page 42 - page 43, claims 1-9 --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-6,11-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A1, 0269806 (HOECHST AG) 8 June 1988, see page 47 - page 50, claims 1,3-10 --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-6,11-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 March 1986, see page 14, line 20 - page 15, line 11, claims 1-7 --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-6,11-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">WO, A1, 8806583 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 September 1988, see page 9, line 19 - page 10, line 38; page 14, line 10 - line 20, claim 10 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">7-10</td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡	Relevant to Claim No. ‡‡	X	EP, A2, 0268554 (CIBA-GEIGY AG) 25 May 1988, see page 5, line 6 - line 9, claims 1-25 --	1-6,11-13	X	DE, A1, 3808896 (HOECHST AG) 28 September 1989, see page 42 - page 43, claims 1-9 --	1-6,11-13	X	EP, A1, 0269806 (HOECHST AG) 8 June 1988, see page 47 - page 50, claims 1,3-10 --	1-6,11-13	X	EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 March 1986, see page 14, line 20 - page 15, line 11, claims 1-7 --	1-6,11-13	X	WO, A1, 8806583 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 September 1988, see page 9, line 19 - page 10, line 38; page 14, line 10 - line 20, claim 10 -----	7-10
Category *	Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡	Relevant to Claim No. ‡‡																		
X	EP, A2, 0268554 (CIBA-GEIGY AG) 25 May 1988, see page 5, line 6 - line 9, claims 1-25 --	1-6,11-13																		
X	DE, A1, 3808896 (HOECHST AG) 28 September 1989, see page 42 - page 43, claims 1-9 --	1-6,11-13																		
X	EP, A1, 0269806 (HOECHST AG) 8 June 1988, see page 47 - page 50, claims 1,3-10 --	1-6,11-13																		
X	EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 March 1986, see page 14, line 20 - page 15, line 11, claims 1-7 --	1-6,11-13																		
X	WO, A1, 8806583 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 September 1988, see page 9, line 19 - page 10, line 38; page 14, line 10 - line 20, claim 10 -----	7-10																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>• Special categories of cited documents: †‡</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>																				
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 February 1991 (12.02.91)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 March 1991 (05.03.91)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 February 1991 (12.02.91)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 March 1991 (05.03.91)</div>	International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer														
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 February 1991 (12.02.91)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 March 1991 (05.03.91)</div>																			
International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer																			

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/02020**

SA 42147

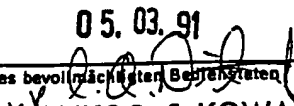
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/12/90. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0268554	25/05/88	AU-B- 591351	30/11/89
		AU-D- 7997287	28/04/88
		JP-A- 63115867	20/05/88
		SU-A- 1597099	30/09/90
		US-A- 4944790	31/07/90
		ZA-A- 8707909	22/04/88
DE-A1- 3808896	28/09/89	AU-D- 3137389	21/09/89
		EP-A- 0333131	20/09/89
		JP-A- 1283274	14/11/89
EP-A1- 0269806	08/06/88	AU-D- 7930887	14/04/88
		DE-A- 3633840	14/04/88
		JP-A- 63091373	22/04/88
		US-A- 4891057	02/01/90
EP-A2- 0174562	19/03/86	AU-B- 581459	23/02/89
		AU-D- 4732285	20/03/86
		DE-A- 3525205	20/03/86
		JP-A- 61068474	08/04/86
		US-A- 4639266	27/01/87
WO-A1- 8806583	07/09/88	AU-D- 1154488	26/09/88
		EP-A-B- 0330678	06/09/89
		WO-A- 88/05046	14/07/88

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02020

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ A 01 N 25/32, 43/56, C 07 D 231/06, 231/54		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem Int.Cl. ⁵	Klassifikationssymbole A 01 N; C 07 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A2, 0268554 (CIBA-GEIGY AG) 25 Mai 1988, siehe Seite 5, Zeile 6 - Zeile 9, Ansprüche 1-25 <div style="text-align: center;">--</div>	1-6,11-13
X	DE, A1, 3808896 (HOECHST AG) 28 September 1989, siehe Seite 42 - Seite 43, Ansprüche 1-9 <div style="text-align: center;">--</div>	1-6,11-13
X	EP, A1, 0269806 (HOECHST AG) 8 Juni 1988, siehe Seite 47 - Seite 50, Ansprüche 1,3-10 <div style="text-align: center;">--</div>	1-6,11-13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Februar 1991		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">05.03.91</div>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center;">  V. MISS D. S. KOWALCZYK </div>

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 März 1986, siehe Seite 14, Zeile 20 - Seite 15, Zeile 11, Ansprüche 1-7 --	1-6, 11-13
X	WO, A1, 8806583 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 September 1988, siehe Seite 9, Zeile 19 - Seite 10, Zeile 38; Seite 14, Zeile 10 - Zeile 20, Anspruch 10 -- -----	7-10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/02020

SA 42147

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/12/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0268554	25/05/88	AU-B- 591351	30/11/89
		AU-D- 7997287	28/04/88
		JP-A- 63115867	20/05/88
		SU-A- 1597099	30/09/90
		US-A- 4944790	31/07/90
		ZA-A- 8707909	22/04/88
DE-A1- 3808896	28/09/89	AU-D- 3137389	21/09/89
		EP-A- 0333131	20/09/89
		JP-A- 1283274	14/11/89
EP-A1- 0269806	08/06/88	AU-D- 7930887	14/04/88
		DE-A- 3633840	14/04/88
		JP-A- 63091373	22/04/88
		US-A- 4891057	02/01/90
EP-A2- 0174562	19/03/86	AU-B- 581459	23/02/89
		AU-D- 4732285	20/03/86
		DE-A- 3525205	20/03/86
		JP-A- 61068474	08/04/86
		US-A- 4639266	27/01/87
WO-A1- 8806583	07/09/88	AU-D- 1154488	26/09/88
		EP-A-B- 0330678	06/09/89
		WO-A- 88/05046	14/07/88

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.